

## Reaction of a solution comprising a mixture

**Publication number:** DE19925870

**Publication date:** 2000-12-14

**Inventor:** STROEFER ECKHARD (DE); SCHOLL STEPHAN (DE); HASSE HANS (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**

- **International:** C07B63/00; C07C29/80; C07C45/82; C07B63/00; C07C29/00; C07C45/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01D1/22; C07B63/00

- **European:** C07B63/00; C07C29/80; C07C45/82

**Application number:** DE19991025870 19990607

**Priority number(s):** DE19991025870 19990607

**Also published as:**



EP1063221 (A1)

US6610888 (B1)

JP2001010981 (A)

EP1063221 (B1)

CN1142820C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19925870

Abstract of corresponding document: **US6610888**

A method of reacting a solution comprising a mixture of chemical compounds which are in chemical equilibrium with one another with at least one further chemical compound (9) is provided. The method comprises the following steps: fractionation of the solution by means of a separation method to give at least two fractions (5, 6) which are enriched in different chemical compounds of the mixture; and reaction of a fraction (5) with the further chemical compound or compounds (9). The fractionation is advantageously carried out using a film evaporator (1). Unreacted fractions (6) can be recirculated via a residence time vessel (3) back to the fractionation step. The method is particularly suitable for reactions of an aqueous formaldehyde solution in which various components of the solution (formaldehyde, methylene glycol, polyoxymethylene glycols) react in different ways.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 25 870 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 B 61/00**  
C 07 B 63/00  
B 01 D 1/22

⑯ Aktenzeichen: 199 25 870.8  
⑯ Anmeldetag: 7. 6. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 14. 12. 2000

DE 199 25 870 A 1

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

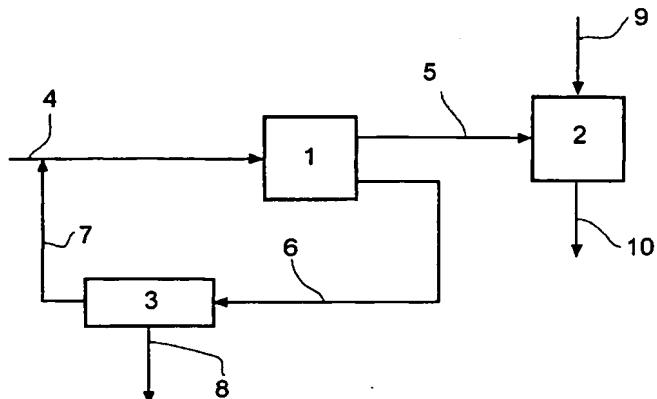
⑯ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑯ Erfinder:  
Ströfer, Eckhard, Dr., 68163 Mannheim, DE; Scholl,  
Stephan, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Hasse,  
Hans, Prof. Dr., 67661 Kaiserslautern, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren zur Umsetzung einer ein Gemisch enthaltenden Lösung

⑯ Es wird ein Verfahren zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält, mit wenigstens einer chemischen Verbindung (9) angegeben. Das Verfahren enthält folgende Schritte:  
Auf trennung der Lösung durch ein Trennverfahren in wenigstens zwei Fraktionen (5, 6), in denen unterschiedliche chemische Verbindungen des Gemisches angereichert sind; und Umsetzung einer Fraktion (5) mit der mindestens einen weiteren chemischen Verbindung (9). Für die Auf trennung wird vorteilhaft ein Filmverdampfer (1) eingesetzt. Nicht umgesetzte Fraktionen (6) können über einen Verweilzeitbehälter (3) erneut dem Verfahren zugeführt werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Umsetzung einer wässrigen Formaldehydlösung in Reaktionen, die für verschiedene Komponenten der Lösung (Formaldehyd, Methylenglykol, Polyoximethylenglykole) unterschiedlich verlaufen.



DE 199 25 870 A 1

# DE 199 25 870 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält, mit wenigstens einer weiteren chemischen Verbindung.

Häufig liegen chemisch relevante Substanzen in gelöster Form als Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen (Komponenten) vor. Ein in der Praxis wichtiges Beispiel stellen wäßrige Lösungen von Formaldehyd dar. Formaldehyd ist ein wichtiger C<sub>1</sub>-Baustein in der chemischen Industrie; die weltweite Produktion beläuft sich auf etwa 12 Millionen Jahrestonnen. Formaldehyd ist eine der reaktivsten organischen

Komponenten und wird in wäßriger Lösung in Konzentrationen zwischen 20 und 55% gehandelt und für eine Vielzahl chemischer Reaktionen eingesetzt. Eine wäßrige Formaldehydlösung enthält im Gleichgewicht ein Gemisch von Formaldehyd, Methylenglykol und Oligomeren aus mindestens zwei Methylenglykol-Einheiten, den Polyoximethylenglykolen. Alle diese Bestandteile wandeln sich in Abhängigkeit von z. B. pH-Wert und Temperatur mit endlicher Geschwindigkeit ineinander um. So degradieren z. B. die Polyoximethylenglykole bei erhöhter Temperatur zu Methylenglykol.

Chemische Reaktionen verlaufen in technischen Reaktoren im allgemeinen nicht mit einer Selektivität von 100%. Die Selektivität zum gewünschten Hauptprodukt lässt sich aber durch geschickte Reaktionsführung steuern. Im Falle von Synthesen mit Formaldehyd liegt eine solche Steuerungsmöglichkeit in der Darstellungsform der wäßrigen Formaldehydlösung. So kann die Selektivität zum Hauptprodukt z. B. durch eine geeignete Einstellung der Konzentrationen von Formaldehyd, Methylenglykol und höheren Polyoximethylenglykolen optimiert werden.

Eine solche Einstellung der Konzentrationen ist bisher nur innerhalb enger Schranken durch eine geeignete Wahl des pH-Wertes, der Verdünnung und der Temperatur möglich. Dasselbe gilt für eine Vielzahl von anderen Lösungen, die ein Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthalten.

Hierzu ausgehend stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Umsetzung solcher Lösungen anzugeben, das es ermöglicht, die Konzentration bestimmter Komponenten des Gemisches gezielt einzustellen und so die Selektivität der bei der Umsetzung ablaufenden chemischen Reaktionen zu steuern.

Ein solches Verfahren wird in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-198 04 916 für die Umsetzung einer Formaldehydlösung, die Polyoximethylenglykole und gegebenenfalls monomeren Formaldehyd und/oder Methylenglykol enthält, mit Anilin in Gegenwart saurer Katalysatoren vorgeschlagen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von mindestens zwei miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält, mit wenigstens einer weiteren chemischen Verbindung, bei dem erfindungsgemäß folgende Schritte durchgeführt werden:

- a) Auftrennung der Lösung durch ein Trennverfahren in wenigstens zwei Fraktionen, in denen unterschiedliche chemische Verbindungen des Gemisches im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht angereichert sind; und
- b) Umsetzung einer Fraktion mit der mindestens einen weiteren chemischen Verbindung vor vollständiger Wiedereinstellung des chemischen Gleichgewichts.

Durch den Einsatz eines geeigneten Trennverfahrens können die Konzentrationen bestimmter Komponenten des Gemisches gezielt in einem sehr weiten Bereich eingestellt werden. Die Konzentrationen der betreffenden Komponenten sind dabei unabhängig von Parametern, die den Reaktionsverlauf in unerwünschter Weise beeinflussen können, wie z. B. pH-Wert, Verdünnung oder Temperatur der Lösung.

Um sicherzustellen, daß sich die gewünschten angereicherten Komponenten vor der Umsetzung nicht wieder in die übrigen mit diesen im Gleichgewicht stehenden Komponenten umgewandelt haben, ist es hierbei sinnvoll, die Zeitspanne zwischen dem Schritt der Auftrennung der Lösung und dem Schritt der Umsetzung kürzer zu wählen als die Halbwertszeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Komponenten.

Vorteilhaft enthält das Trennverfahren mindestens einen Schritt, bei dem die Lösung zumindest teilweise verdampft wird. An die Verdampfung kann sich vorteilhaft eine wenigstens teilweise Kondensation anschließen.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Lösung eine Lösung einer Oligomeren bildenden Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel ist.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren einsetzen, wenn die Lösung eine wäßrige Formaldehydlösung ist, die Formaldehyd, Methylenglykol sowie Polyoximethylenglykole mit mindestens zwei Methylenglykol-Einheiten enthält.

Die nicht zur Umsetzung geführten Fraktionen können nach einer geeigneten Weiterbehandlung erneut in das Verfahren zurückgeführt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn für mindestens eine der nicht zur Umsetzung geführten Fraktionen das Gleichgewicht durch geeignete Maßnahmen, z. B. einen Verweilzeitapparat, wenigstens teilweise wieder eingestellt wird und diese Fraktion dann erneut dem Trennverfahren zugeführt wird. Im einfachsten Falle handelt es sich um einen Verweilzeitbehälter als Verweilzeitapparat, in dem die Fraktion für eine gewisse Zeit belassen wird.

Um gleichmäßige und günstige Reaktionsbedingungen sicherzustellen, kann es sinnvoll sein, daß der dem Verweilzeitapparat zugeführten Fraktion Lösungsmittel entzogen wird. Dies kann geschehen, bevor oder nachdem diese Fraktion den Verweilzeitapparat durchläuft oder während sie sich in dem Verweilzeitapparat befindet.

Für den Schritt der Auftrennung in die unterschiedlichen Fraktionen können verschiedene Trennverfahren eingesetzt werden. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn für die Auftrennung ein thermisches Trennverfahren in einem Filmverdampfer eingesetzt wird. Durch eine Vielzahl von Steuerungsmöglichkeiten, verschiedene mögliche Betriebsweisen und durch besondere Konstruktionsmerkmale erlaubt ein Filmverdampfer eine besonders gezielte Einstellung der Konzentrationen der Komponenten in den einzelnen Fraktionen. Des weiteren kann ein Filmverdampfer so ausgestaltet werden, daß ein Up- oder Downscaling (Maßstabsveränderung) problemlos möglich wird. So wird das erfindungsgemäße Verfahren maßstabsunabhängig in einer Vielzahl von Anwendungsfällen einsetzbar.

Besondere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der beigefügten Zeichnungen

gen erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Ablaufplan eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält,

Fig. 2 die schematische Darstellung einer möglichen Ausführung eines Filmverdampfers, sowie

Fig. 3 eine Übersicht über verschiedene Betriebsweisen eines Filmverdampfers.

5

#### Bezugszeichenliste

1	Filmverdampfer	10
2	Hauptreaktorsystem	
3	Verweilzeitbehälter	
4	Rohlösung	
5	Erwünschte Fraktion	
6	Unerwünschte Fraktion	
7	Zurückgeführte Lösung	15
8	Ausschleusestrom	
9	Edukte	
10	Produkte	
11	Konzentrat	
12	Brüden	20
13	Verdampferfläche	
14	Flüssigkeitsverteiler	
15	Heizmantel	
16	Phasentrennraum	
17	Wischerblätter	25
18	Tropfenabscheider	
19	Antrieb	
20	Heizmittelzulauf	
21	Heizmittelablauf	
22	Filmverdampfer	30
23	Brüdenabscheider	

In der Fig. 1 ist schematisch der Ablauf eines erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise zur Umsetzung einer wässrigen Formaldehydlösung gezeigt. Über eine Zuleitung wird eine Formaldehyd enthaltende Rohlösung 4, z. B. handelsübliche 20–55%ige Formaldehydlösung, zugeführt. Diese Lösung enthält mehrere, miteinander im chemischen Gleichgewicht stehende Komponenten: Formaldehyd (HCHO); Methylenglykol ( $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ), welches aus Formaldehyd durch Reaktion mit Wasser entsteht; sowie die Polyoximethylenglykole ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,  $n \geq 2$ ), welche durch Kondensation des Methylenglykols entstehen.

35

Die Rohlösung 4 wird einem Filmverdampfer 1 zugeführt. In diesem wird sie in eine erwünschte Fraktion 5 sowie eine Restfraktion 6 aufgetrennt. In der erwünschten Fraktion 5 sind z. B. Polyoximethylenglykole mit einem bestimmten Bereich von Kettenlängen  $n$  angereichert. Die erwünschte Fraktion wird sodann einem Hauptreaktorsystem 2 zugeführt, wo sie mit weiteren Edukten 9 zu Produkten 10 umgesetzt wird.

40

Die Zeitdauer zwischen dem Austritt der erwünschten Fraktion 5 aus dem Filmverdampfer und ihrer Umsetzung im Hauptreaktorsystem 2 wird dabei zweckmäßig so kurz gewählt, daß sich die Komponenten der Formaldehydlösung (Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoximethylenglykole) in dieser Zeitdauer nicht in nennenswertem Maße ineinander umwandeln können. Insbesondere sollte die Zeitdauer kürzer sein als die Halbwertszeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Komponenten der Lösung unter den gegebenen Bedingungen. So ist z. B. bei einer Temperatur von 25°C die Zeitdauer zwischen dem Verlassen des Filmverdampfers und der Umsetzung möglichst kürzer als 300 bis 2500 s zu wählen, bei einer Temperatur von 80°C kürzer als 2 bis 10 s.

50

Die Restfraktion 6 wird einem Verweilzeitbehälter 3 zugeführt. In diesem verbleibt die Fraktion für eine Zeit, die ausreichend ist, das chemische Gleichgewicht zwischen Formaldehyd, Methylenglykol und den Polyoximethylenglykolen zumindest teilweise wiederherzustellen. In der Praxis beträgt diese Zeit zwischen 5 und 20 min bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C. Gleichzeitig wird der im Verweilzeitbehälter 3 befindlichen Lösung mit geeigneten Mitteln (z. B. durch Destillation oder Extraktion) Wasser entzogen, um die Konzentration der gelösten Komponenten zu erhöhen. Dies ist durch die Wasserausschleusung 8 angedeutet. Der Entzug von Wasser kann auch vor dem Einleiten der unerwünschten Fraktion in den Verweilzeitbehälter 3 oder nach dem Austritt der Lösung aus dem Verweilzeitbehälter 3 erfolgen. Die so entstandene Lösung 7 wird danach der zugeführten Rohlösung 4 beigemischt und erneut in den Filmverdampfer 1 eingeleitet.

55

Ein für das beschriebene Verfahren besonders geeigneter Filmverdampfer ist in der Fig. 2 gezeigt. Es handelt sich hierbei um einen Dünnsschichtverdampfer. Der Zulauf, bestehend aus Rohlösung 4 und gegebenenfalls Rückführstrom 7, wird zunächst einem Flüssigkeitsverteiler 14 zugeführt. Dieser verteilt die Rohlösung auf eine Verdampferfläche 13. Die Verdampferfläche 13 (Wärmeübertragungsfläche) ist üblicherweise zylindrisch geformt, kann jedoch auch zumindest teilweise konische Form aufweisen. Je nach Anwendungsfall kann sie z. B. aus Glas, Edelstahl, Email, Graphit oder einem geeigneten Kunststoff bestehen. Sie steht mit der Innenseite eines Heizmantels 15, der für eine Wärmezufuhr zur Verdampferfläche 13 sorgt, in thermischem Kontakt. Der Flüssigkeitsverteiler 14 trägt dazu bei, daß die Zulauflösung gleichmäßig auf den Umfang der Verdampferfläche 13 verteilt wird.

65

Rotierende Wischerblätter 17 verteilen die Lösung sodann weiter über die Verdampferfläche 13, sorgen für eine Auf-

# DE 199 25 870 A 1

rechterhaltung und Förderung eines Flüssigkeitsfilmes auf der Verdampferfläche **13** und tragen zur Intensivierung des flüssigkeitsseitigen Wärme- und Stofftransports bei. Diese Wischerblätter **17** werden von einer Antriebsvorrichtung **19** angetrieben. Je nach Gestaltung und Positionierung des Wischorgans der Wischerblätter **17** kann dabei der Flüssigkeitsfilm eher dünn gehalten oder aufgestaut werden. Damit ist eine Veränderung der Verweilzeit bzw. der Verweilzeitverteilung der Lösung im Filmverdampfer möglich. Die typische Verweilzeit der Lösung im Filmverdampfer beträgt zwischen 1 s und 10 min. bevorzugt zwischen 2 s und 2 min.

5 Durch einen Heizmittelzulauf **20** wird ein Heizmittel, z. B. Wasserdampf, in den Heizmantel geführt. Dieses heizt die Verdampferfläche auf. Abgekühltes Heizmittel, z. B. kondensiertes Wasser im Falle von Wasserdampf als Heizmittel, wird über den Heizmittelablauf **21** abgeführt.

10 Durch die Wärmezufuhr zur Verdampferfläche **13** wird ein Teil der dem Filmverdampfer zugeführten Lösung verdampft, wodurch sich der nicht verdampfte Teil der Lösung in seiner Zusammensetzung verändert. Außerdem können in dem Verdampfer chemische Reaktionen der Komponenten des Gemisches ablaufen, die dem Verdampfungsprozeß überlagert sind und zu einer erhöhten Ausbeute an der gewünschten Komponente führen. Diese Reaktionen können auch vom pH-Wert oder/und von der Konzentration des Lösungsmittels abhängig sein. Diese Parameter können durch Zusatz von 15 Lösungsmittel, Säure oder Lauge eingestellt werden.

Der entstandene Brüden (d. h. Dampf bzw. Gase) gelangt in einen Phasentrennraum **16** und von dort in einen Tropfenabscheider **18**. Mit dem Brüden mitgerissene Flüssigkeitströpfchen werden hier aus der Gasphase entfernt und in die Flüssigkeit (Lösung) zurückgeführt. Das Konzentrat **11** wird auf geeignete Weise aus dem Phasentrennraum **16** ausgeleitet, während der Brüden **12** aus dem Tropfenabscheider **18** abgezogen wird. Der Brüden wird in einen nicht dargestellten 20 Kondensator eingeleitet, wo er zumindest teilweise zu einem Kondensat kondensiert.

Wenn in den beschriebenen Filmverdampfer eine wäßrige Formaldehydlösung eingeleitet wird, reichern sich in der Flüssigkeit **11** die Polyoximethylenglykole an, während das Kondensat aus dem Brüden **12** arm an Polyoximethylenglykolen und reich an Formaldehyd und Methylenglykol ist. Auf diese Weise sind zwei Fraktionen, nämlich Konzentrat **11** und (Teil-)Kondensat aus dem Brüden **12** entstanden, in denen bestimmte Komponenten der ursprünglich zugeführten 25 Rohlösung **4** selektiv angereichert sind.

Je nachdem, welche Reaktion im Hauptreaktorsystem **2** durchgeführt werden soll, kann in dem in der Fig. 1 gezeigten Verfahren die erwünschte Fraktion **5** mit dem Konzentrat **11** oder dem (Teil-)Kondensat identisch sein. Dementsprechend wird je nach Anwendung die jeweils andere Fraktion dem Verweilzeitbehälter **3** zugeführt.

Der Kondensator kann in einer besonderen Ausführungsform in den Verdampfungskörper integriert sein, wodurch 30 sich eine kürzere Verweilzeit der verdampften Komponenten in der Dampfphase sowie eine kompaktere Bauweise ergeben.

Geeignete Betriebsbedingungen für den Filmverdampfer sind allgemein eine Temperatur zwischen 10°C und 230°C, bevorzugt zwischen 10°C und 150°C, bei einem Absolutdruck zwischen 0,5 mbar und 2 bar. Für die Auf trennung einer wäßrigen Formaldehydlösung sind Temperaturen zwischen 20°C und 100°C bei Normaldruck bevorzugt.

Neben der in Fig. 2 dargestellten Ausführung eines Filmverdampfers kann auch ein Apparat ohne mechanische Beeinflussung des Flüssigkeitsfilmes auf der Verdampfungsfläche eingesetzt werden. Die Wärmeübertragungsfläche dieser Fallfilm- oder Fallstromverdampfer kann dabei als Rohre oder Platten ausgebildet sein.

Abhängig von den konkreten Verfahrensanforderungen kann ein Filmverdampfer in verschiedenen Betriebsweisen eingesetzt werden. Die Fig. 3 zeigt eine schematische Übersicht über die möglichen Betriebsweisen. Hierbei ist der eigentliche Filmverdampfer mit **20** und ein Brüdenabscheider (d. h. Phasentrennraum mit Tropfenabscheider) mit **21** bezeichnet. Sowohl der Filmverdampfer **20** als auch der Brüdenabscheider **21** können von der speziellen Bauform, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, abweichen und gegenüber der Fig. 2 weitere Zu- und Abläufe aufweisen. V1, V2 und V3 bezeichnen dampfförmige Ströme, alle anderen Ströme sind üblicherweise flüssig. Jeder der abgezogenen Ströme V1, V2, V3, B1 und B2 kann einzeln oder nach Vermischung (gegebenenfalls nach Kondensation) als erwünschte Fraktion der eigentlichen Umsetzung im Hauptreaktorsystem **2** zugeführt werden.

Der Filmverdampfer **22** kann bezüglich der austretenden, nicht verdampften Flüssigkeit im einmaligen Durchlauf oder in Kreislauffahrweise betrieben werden. Der Umlauf U ist technisch für einen Betrieb in Kreislauffahrweise notwendig. Er kann direkt oder über einen Verweilzeitbehälter erfolgen. Dieser Umlauf U ist nicht zu verwechseln mit der Rückführung **7** aus Fig. 1, welche von der technischen Betriebsweise des Filmverdampfers unabhängig erfolgen kann.

50 In nachstehender Tabelle sind die aktiven Ströme für die jeweils möglichen Betriebsweisen angegeben.

55

60

65

	F1	F2	B1	B2	V1	V2	V3	U
Einmaliger Durchlauf, Brüden und Flüssigkeit im Gegenstrom	X		X		X			
Einmaliger Durchlauf, Brüden und Flüssigkeit im Gleichstrom	X		X			X		
Kreislauffahrweise, Zulauf in Umlauf, Brüden und Flüssigkeit im Gleichstrom	X			X		X		X
Kreislauffahrweise, Zulauf in Umlauf, Brüden und Flüssigkeit im Gegenstrom	X			X	X			X
Kreislauffahrweise, Zulauf in Brüdenabscheider, Brüden und Flüssigkeit im Gleichstrom		X	(X)	X		X	(X)	X
Kreislauffahrweise, Zulauf in Brüdenabscheider, Brüden und Flüssigkeit im Gegenstrom		X		X	X		(X)	X

In einer Variante des erfundungsgemäßen Verfahrens bildet der Filmverdampfer selbst den Hauptreaktor 2 aus Fig. 1. In diesem Falle erfolgt die Umsetzung *in situ* im Filmverdampfer durch Zugabe wenigstens eines weiteren Eduktes 9 an geeigneter Stelle in den Filmverdampfer. Dies ermöglicht eine sehr kompakte Ausführung des gesamten Reaktorsystems und eine Minimierung der Transferzeit für die erwünschte Fraktion zwischen Auf trennung und Umsetzung.

Der Einsatz eines Filmverdampfers, insbesondere des in **Fig. 2** dargestellten Dünnschichtverdampfers, für die Auf-trennung der Rohlösung **4** in Fraktionen **5** und **6** bringt neben einem einfachen und zuverlässigen Betrieb eine Reihe weiterer Vorteile mit sich. So kann ein Filmverdampfer in verschiedenen Größen und für sehr verschiedene Massendurchsätze konstruiert werden. Ein Filmverdampfer kann sowohl in Verbindung mit einem Minireaktor mit einer Kapazität von weniger als 0,5 kg/h als auch in Verbindung mit einem Makroreaktor mit einer Kapazität von bis zu 30 t/h betrieben werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist damit extrem flexibel und kann für Spezialitäten im Pharmabereich bis hin zu Produkten großer Tonnage eingesetzt werden. Das Scale-up und Scale-down ist sowohl bezüglich der erreichbaren Stofftrennqualität als auch bezüglich der für eine gegebene Produktionsleistung erforderlichen Apparategröße problemlos möglich.

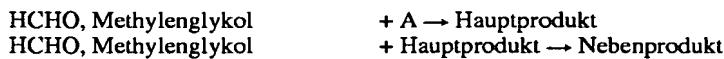
Für das beschriebene Verfahren ist eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Das Verfahren lässt sich überall dort vorteilhaft einsetzen, wo die Selektivität einer Reaktion von der Konzentration einer bestimmten Komponente der Rohlösung, verglichen mit den Konzentrationen der anderen Komponenten, abhängt.

Die Selektivität, mit der das Hauptprodukt gebildet wird, kann z. B. durch Parallelreaktionen gemindert werden, wobei die Geschwindigkeit der Haupt- und Nebenreaktion unterschiedliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten aufweisen:



Ist z. B. A ein Amin, das methyliert werden soll, so ist es kinetisch vorteilhaft, wenn von Anbeginn an hohe Konzentrationen an freiem HCHO und/oder Methylenglykol vorliegen. Das Nebenprodukt ist in diesem Fall z. B. ein Kondensationsprodukt. Ist das Kondensationsprodukt das Hauptprodukt, so werden vorteilhaft höhere Polyoximethylenglykole statt HCHO und/oder Methylenglykol eingesetzt.

Die Selektivität kann auch gemindert werden durch Folgereaktionen des Hauptproduktes:



Hier ist es wichtig, mit großen HCHO- bzw. Methylenglykol-Konzentrationen zu starten. Zwischenprodukte bei der Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd können z. B. so vorteilhaft dargestellt werden.

# DE 199 25 870 A 1

Überlagern die chemische Reaktion und ein Mischvorgang, so kann es ebenfalls wichtig sein, die Konzentration an HCHO, Methylenglykol und höheren Polyoximethylenglykolen so einzustellen, daß die Selektivität zum Hauptprodukt optimiert wird.

Beispiele für Reaktionen, für die sich das erfindungsgemäße Verfahren einsetzen läßt, sind im Folgenden genannt:

- 5 Durch Umsetzung von Acetylen mit wäßriger Formaldehydlösung wird in einer Reppe-Reaktion Butindiol gewonnen, das zu Butandiol weiter hydriert wird. Durch Aldolisierungsreaktionen wird Formaldehyd mit sich selbst oder höheren Aldehyden zu mehrwertigen Alkoholen wie Zuckern, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und Neopentylglykol umgesetzt. Aus wäßrigem Formaldehyd und CO kann Glykolsäure hergestellt werden. Chelatisierende Substanzen wie Glykolnitrite werden aus wäßrigen Lösungen von Formaldehyd hergestellt. In der Prins-Reaktion wird wäßriger Formaldehyd mit 10 Olefinen zu alpha-Hydroxy-Methylverbindungen umgesetzt.

Wichtige Kondensationsreaktionen sind die Umsetzungen von wäßrigem Formaldehyd mit Aminen, wie z. B. Anilin oder Toluidin, zu Schiff'schen Basen. Durch Weiterreaktion entstehen Diphenylmethanderivate, wie z. B. Methandiphenyldiamin. Mit Hydroxylamin reagiert Formaldehyd zu Oximen. Wäßriger Formaldehyd und Diole bilden cyclische Ether, so entsteht aus Glykol und Formaldehyd Dioxolan.

- 15 Die Listung ist nicht vollständig. Lehrbücher der organischen Chemie und der technischen Chemie enthalten weitere Beispielreaktionen. Die Listung soll aber beispielhaft die industrielle Bedeutung des Formaldehyds als Synthesebaustein im gesamten Bereich der organischen Chemie verdeutlichen. Dies betrifft sowohl kleintonnagige Zwischenprodukte im Pharma- oder Pflanzenschutzbereich wie z. B. Oxime als auch großtonnagige Produkte wie Diphenylmethanderivate.

Das hier für wäßrige Formaldehydlösungen detailliert beschriebene Verfahren kann in ähnlicher Weise auch vorteilhaft für andere Lösungen eingesetzt werden, die ein Gemisch von miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden Komponenten enthalten. Dies gilt besonders für Lösungen, bei denen der gelöste Stoff eine Oligomere bildende Substanz ist. Beispiele für solche Lösungen sind:

- 25 – Lösungen von Alkylthiolen in Schwefel, z. B. eine Methylmercaptan-(Methylthiol)-Lösung, die Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Dimethyltrisulfid etc. enthält.
- Lösungen von Oligomergemischen aus Kondensationsreaktionen.

## Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von mindestens zwei miteinander in einem chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält, mit wenigstens einer weiteren chemischen Verbindung (9), ausgenommen die Umsetzung einer Formaldehydlösung, die Polyoximethylenglykole und gegebenenfalls monomeren Formaldehyd und/oder Methylenglykol enthält, mit Anilin in Gegenwart saurer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Schritte durchgeführt werden:
  - (a) Auftrennung der Lösung durch ein Trennverfahren in wenigstens zwei Fraktionen (5, 6), in denen unterschiedliche chemische Verbindungen des Gemisches im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht angereichert sind; und
  - (b) Umsetzung einer Fraktion (5) mit der mindestens einen weiteren chemischen Verbindung (9) vor vollständiger Wiedereinstellung des chemischen Gleichgewichts.
- 40 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennverfahren mindestens einen Schritt enthält, bei dem die Lösung zumindest teilweise verdampft wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Verdampfung eine zumindest teilweise Kondensation anschließt.
- 45 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Lösung einer Oligomere bildenden Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine wäßrige Formaldehydlösung ist, die Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoximethylenglykole enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für mindestens eine der nicht zur Umsetzung geführten Fraktionen das chemische Gleichgewicht wenigstens teilweise wiedereingestellt wird und diese Fraktion danach erneut dem Trennverfahren zugeführt wird.
- 50 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiedereinstellung des chemischen Gleichgewichtes in einem Verweilzeitapparat (3) erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Verweilzeitapparat (3) zugeführten Fraktion (6) Lösungsmittel entzogen wird.
- 55 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für die Auftrennung ein Filmverdampfer (Fig. 2) eingesetzt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

60

65

**- Leerseite -**

## FIG.1

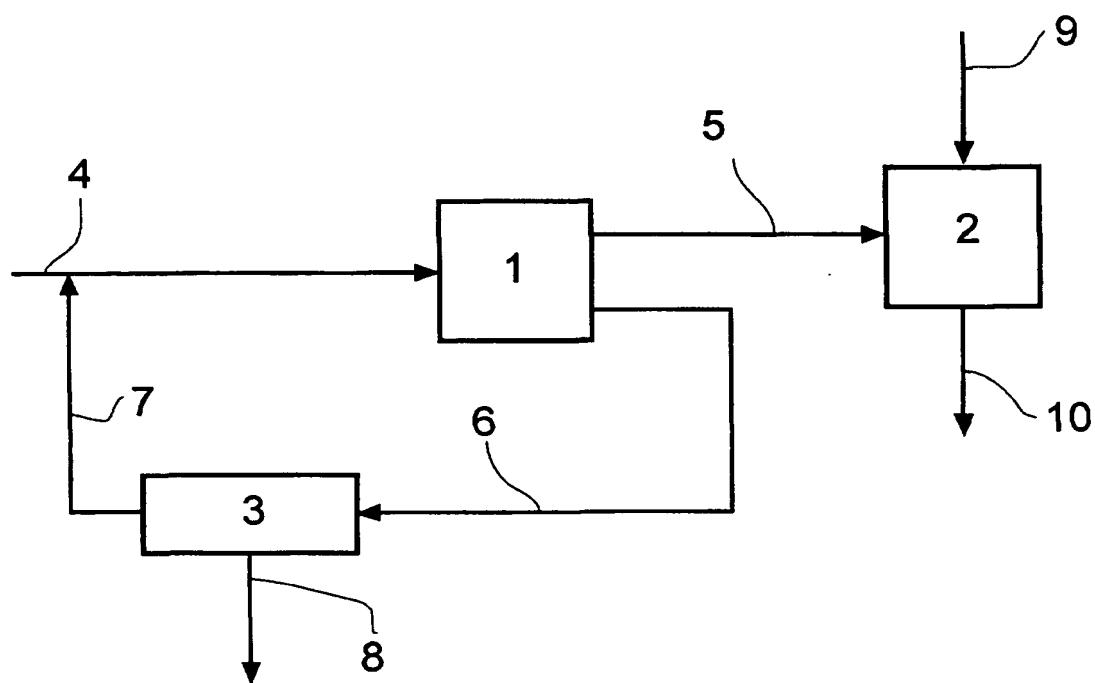
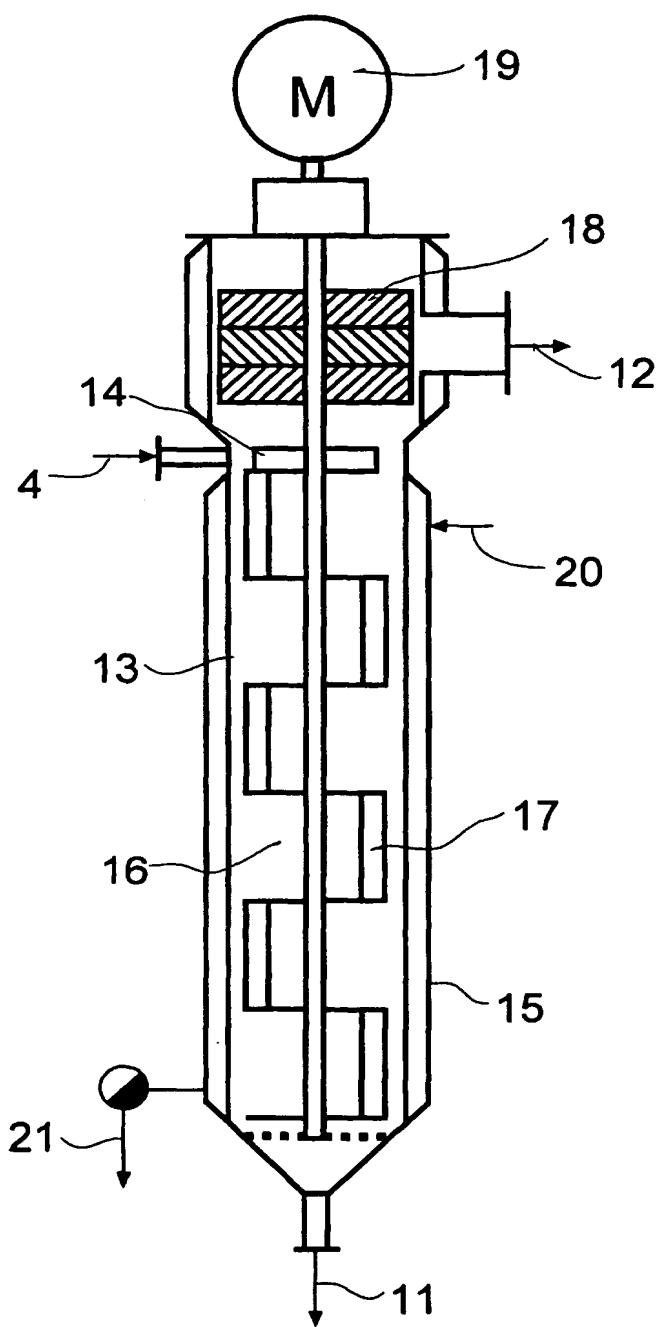


FIG.2



## FIG.3

